

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-229764

[ST.10/C]:

[JP2002-229764]

出 願 人

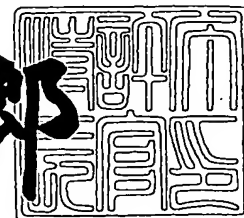
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2003年 5月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3032623

【書類名】 特許願

【整理番号】 2260040006

【提出日】 平成14年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/26
H01M 4/80

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 浅野 剛太

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 三栗谷 仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 渡辺 清人

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法と電極の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スポンジウレタンを発泡させる工程と、スポンジウレタンをピーリングする工程と、少なくとも上下いずれかのローラを加熱した一対のロールプレス機でスポンジウレタンを圧延する工程と、スポンジウレタンにニッケルメッキを施す工程とスポンジウレタンを焼成して除去する工程とを備えたアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法。

【請求項 2】 ピーリングする工程でスポンジウレタンの厚みを 1. 4 ～ 2. 0 mm にする請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法。

【請求項 3】 加熱したロールプレス機でスポンジウレタンを圧延する工程でスポンジウレタン厚みを 0. 5 ～ 1. 0 mm にする請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法。

【請求項 4】 上記アルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の厚みは 0. 2 ～ 0. 8 mm である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法。

【請求項 5】 少なくとも上下いずれかのローラの加熱温度を 2 0 0 ～ 4 0 0 ℃ にする請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法。

【請求項 6】 スポンジウレタンを発泡させる工程と、スポンジウレタンをピーリングする工程と、加熱したロールプレス機でスポンジウレタンを圧延する工程と、スポンジウレタンにニッケルメッキを施す工程とスポンジウレタンを焼成して除去するアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板を作製する工程と、前記基板に水酸化ニッケルを主成分とした活物質と水との混練ペーストを充填して乾燥する工程とを備えたアルカリ蓄電池用電極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ蓄電池に使用する正極用発泡基板に関するものであり、特に基板厚みを薄くし、芯材占有体積を減少させることによる高容量化、及び同体積で極板対向面積を増加させることで出力性能が向上するとともに、基板薄型化

により切断加工時のバリと極板群巻回時に発生するクラックを抑制するため、耐リーク性を向上するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、機器のポータブル化、コードレス化が急速に進む中、これらの電源として小型且つ、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高まりつつある。市場では、とくに高容量で、安価な二次電池が要望されている。このため、ニッケル-水素蓄電池やニッケル-カドミウム蓄電池などに代表されるアルカリ蓄電池のコストダウンと市場での信頼性向上が強く要望されている。

【 0 0 0 3 】

従来このようなアルカリ蓄電池は、水酸化ニッケルを主活物質とする正極板と負極板と、この両者間に介在して電氣的に絶縁するセパレータとを渦巻状に巻回して構成した極板群を金属製電池ケースに収納し、この極板群にアルカリ電解液が所定量注入された後、電池ケース上部を正・負いずれか一方極の端子を兼ねた封口板で密閉して構成される。

【 0 0 0 4 】

ここでの正極板は、水酸化ニッケルを主とする活物質を水と水溶性の結着剤とともに混練して活物質ペーストを作製し、これをニッケルからなるスポンジ状基板に充填して乾燥した後、プレスして厚みを均一にするとともに活物質の充填密度を高め、小径のローラ間を通過して正極板の柔軟処理をしたものであるが、上記構成時にクラックを生じながら巻回されており電池の容量が大きくなるほどこの傾向は顕著になる。

【 0 0 0 5 】

電池を大電流放電させるためには、巻回時の正極板と負極板の対向する面積を増やす必要があり、これに伴い使用する芯材量も増加する。この正・負極板の巻回時に発生するクラックを抑制するために、従来は図3に示すようにウレタンの発泡時に気泡が抜ける方向と極板群の巻回方向が垂直方向になるようにピーリングをする方法が取られていた。（特開平3-226969号公報）

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来の材料を用いた正極板、特に容量レベルの高いものは、その柔軟度が十分ではないため、巻回時に巻回軸芯側である電極板の内周側は圧縮され、反対に外周側は伸長されるため、特に、外周側においてクラックが生じる。このクラックがセパレータを貫通して負極板と接触し、内部短絡を発生させるという問題があった。

【0007】

また、正極発泡基板の基材であるスポンジウレタンはピーリング裁断機的能力限界により1mm以下の厚みにすることができないため、それ以下の厚みの芯材を得ることができない。そのため、それ以下の厚みの芯材を使用するには、2次元芯材（パンチングメタル等）を使用せざるを得なかった。

【0008】

この2次元芯材を用いて単に活物質を塗布した場合には、活物質との導電網が十分に形成されないために電池特性を引き出すことが困難となる。また1mm以上の発泡基板をそれ以下に圧延すると骨格が破断したり、表面の空孔が塞がれ、活物質混練ペーストの浸透が悪くなったりすることがあった。

【0009】

本発明は、上記の課題を解決するとともに、特に芯材体積増加によるコストアップと電極中の芯材体積増加による活物質占有体積の減少、つまり電池容量が減少することのない、高容量、高出力アルカリ蓄電池用電極とそれを用いた電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために本発明のアルカリ蓄電池用3次元発泡基板の製造法は、スポンジウレタンを発泡させる工程と、スポンジウレタンをピーリングする工程と、少なくとも上下いずれかのローラを加熱した一対のロールプレス機でスポンジウレタンを圧延する工程と、スポンジウレタンにニッケルメッキを施す工程とスポンジウレタンを焼成して除去する工程とを備えた製造方法とした。

【0011】

また、本発明のアルカリ蓄電池用電極の製造法は、スポンジウレタンを発泡させる工程と、スポンジウレタンをピーリングする工程と、スポンジウレタンを加熱したロールプレス機で圧延する工程と、スポンジウレタンにニッケルメッキを施す工程とスポンジウレタンを焼成して除去するアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板を作製する工程と、前記基板に水酸化ニッケルを主成分とした活物質と水との混練ペーストを充填して乾燥する工程とを備えた製造法とした。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明の請求項 1 記載の発明は、スポンジウレタンを発泡させ、このスポンジウレタンをピーリングし、その後、少なくとも上下いずれかのローラを加熱した一対のロールプレス機でスポンジウレタンを圧延し、ついでスポンジウレタンにニッケルメッキを施し、スポンジウレタンを焼成して除去するアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法とするか、スポンジウレタンを発泡させ、このスポンジウレタンをピーリングし、ついでスポンジウレタンにニッケルメッキを施し、その後、少なくとも上下いずれかのローラを加熱した一対のロールプレス機でスポンジウレタンを圧延し、スポンジウレタンを焼成して除去するアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法とした。

【 0 0 1 3 】

上記のピーリングする工程では、スポンジウレタンの厚みを 1.4 ～ 2.0 mm にすることが好ましく、ロールプレス機でスポンジウレタンを圧延する工程では、スポンジウレタンの厚みを 0.5 mm ～ 1.0 mm にすることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

上記アルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の厚みは 0.2 mm ～ 0.8 mm にすることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

ロールプレス機は、その上下のローラの加熱温度をいずれも 200 ～ 400℃ の範囲にすると、作製したアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の空孔の粗密がない均一な基板が作製できる。

【 0 0 1 6 】

また、ロールプレス機は、その上下のローラのいずれか一方のみを、加熱温度 200～400℃の範囲にすると、作製したアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板が、加熱したローラと接する面は、骨格が密になり、加熱されていないローラと接する面は加熱された面よりも骨格が疎となる。この基板に活物質を充填した電極を作製し、基板の骨格の密な面を外側にして電極を渦巻き上に巻くと、基板の骨格が疎な面を外側にして電極を渦巻き上に巻くより、巻回時に電極にクラックが発生しにくく好ましい。

【0017】

本発明のアルカリ蓄電池用電極の製造法は、スポンジウレタンを発泡させる工程と、スポンジウレタンをピーリングする工程と、加熱したロールプレス機でスポンジウレタンを圧延する工程と、スポンジウレタンにニッケルメッキを施す工程とスポンジウレタンを焼成して除去するアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板を作製する工程と、前記基板に水酸化ニッケルを主成分とした活物質と水との混練ペーストを充填して乾燥する工程とを備えた製造法とした。

【0018】

これは、スポンジウレタンを金属触媒液に含浸後、ニッケル溶液中で電流を流し、前記スポンジウレタンに発泡形状を維持した状態でニッケルメッキを施し、焼成してスポンジウレタンを除去し、3次元の発泡ニッケル基板を作製後、これに水酸化ニッケルを主成分とした活物質と水の混練ペーストを充填・乾燥・プレス後、任意の寸法に加工したアルカリ蓄電池用電極であって、前記スポンジウレタンは発泡状態の骨格を維持させたまま、加熱したロールプレス機でスポンジウレタンを任意の厚みに加熱圧延して薄く加工したものであるアルカリ蓄電池用電極である。

【0019】

このことにより、従来の発泡基板に比べて極めて薄型の 3 次元多孔質基板を使用することができ、活物質混練ペースト充填時の長手方向に掛かるテンションに絶え得る従来のニッケル密度以下でも生産が可能となる。

【0020】

したがって、芯材体積を従来の 400 g/m^2 から 200 g/m^2 と半減するこ

とが可能となり、その分、極板長さを延長してもコストアップにならないという利点が生じる。また、この正極板を用いて負極板とセパレータとで渦巻状に巻回して極板群を構成しても、従来のように巻回時に正極板の主に外周側に発生するクラックや極板切断端部のバリがセパレータを貫通して負極と接触し、内部短絡を引き起こすことを限りなく少なくすることができる。

【 0 0 2 1 】

上記のスポンジウレタンを用いた発泡基板にて製造した正極板は、特に高容量化、高出力化技術に寄与する。一般的に正極板と負極板が巻回方向に対向する面積が大きいほど出力特性は向上する。

【 0 0 2 2 】

【実施例】

以下に、本発明の具体例を説明する。

【 0 0 2 3 】

上下一対のローラからなるロールプレス機の上下のローラを 250°C の温度に加熱した。1 インチ当たり 55 個の連続気孔を有する厚さ 1.6 mm のウレタン発泡体を上下のローラに挟んで厚さ 0.8 mm まで圧延した後、塩化パラジウム溶液に浸漬し、更にニッケルメッキ溶液中で電流を流し 200 g/m^2 となるようにニッケルメッキを行った。次にこの多孔体を水素ガス中 1000°C で焼成し、ニッケル発泡基板 1 を得た。

【 0 0 2 4 】

次に、上下一対のローラからなるロールプレス機の上下のローラを 350°C の温度に加熱した。また、1 インチ当たり 55 個の連続気孔を有する厚さ 1.6 mm のウレタン発泡体を塩化パラジウム溶液に浸漬し、更にニッケルメッキ溶液中で電流を流し 600 g/m^2 となるようにニッケルメッキを行った。

【 0 0 2 5 】

この多孔体をロールプレス機の上下のローラに挟んで厚さ 0.8 mm、密度 300 g/m^2 まで圧延した後、水素ガス中 1000°C で焼成し、ニッケル発泡基板 2 を得た。

【 0 0 2 6 】

水酸化ニッケル 1 0 0 重量部に対し、結着剤としてカルボキシメチルセルロース 0. 2 重量部と、全ペーストの 2 5 重量%となるように水を加え練合してペースト状活物質を作製した。

【 0 0 2 7 】

このペースト状活物質を上記ニッケル発泡基板 1 に充填して乾燥した後、プレスして充填密度を高め、幅 4 3. 7 mm、厚み 0. 2 mm、長さ 1 4 3 mm の本発明における実施例の正極板を作製した。

【 0 0 2 8 】

同様にペースト状活物質を上記ニッケル発泡基板 2 に充填して乾燥した後、プレスして充填密度を高め、幅 4 3. 7 mm、厚み 0. 3 mm、長さ 1 1 3 mm の本実施例における正極板 2 を作製した。

【 0 0 2 9 】

この正極板 1 と、水素吸蔵合金粉末をパンチングメタルからなる芯材に塗着した、幅 4 3. 7 mm、厚さ 0. 2 mm、長さ 2 0 4 mm の負極板と、この両者間に介在して電氣的に絶縁するセパレータとを渦巻状に巻回して構成した極板群を鉄にニッケルメッキした電池ケースに挿入し、アルカリ電解液を注入した後、電池ケースの上部を、正極端子を兼ねた封口板で密閉して、A A サイズで公称容量 2 0 0 0 m A h のニッケル-水素蓄電池 A を作製した。

【 0 0 3 0 】

同様に正極板 2 と、水素吸蔵合金粉末をパンチングメタルからなる芯材に塗着した、幅 4 3. 7 mm、厚さ 0. 2 mm、長さ 2 0 4 mm の負極板とこの両者間に介在して電氣的に絶縁するセパレータとを渦巻状に巻回して構成した極板群を鉄にニッケルメッキした電池ケースに挿入し、アルカリ電解液を注入した後、電池ケースの上部を、正極端子を兼ねた封口板で密閉して、A A サイズで公称容量 2 0 0 0 m A h のニッケル-水素蓄電池 B を作製した。

【 0 0 3 1 】

次に、1 インチ当たり 5 5 個の連続気孔を有する厚さ 1. 6 mm のウレタン発泡体を塩化パラジウム溶液に浸漬し、更にニッケルメッキ溶液中でメッキを行った。次にこの多孔体を水素ガス中 1 0 0 0 °C で焼成して得たニッケル発泡基板に

水酸化ニッケル 1 0 0 重量部に対し、結着剤としてカルボキシメチルセルロース 0. 2 重量部と、全ペーストの 2 5 重量%となるように水を加え練合してペースト状活物質を充填して乾燥した後、プレスして充填密度を高め、幅 4 3. 7 mm、厚み 0. 8 mm、長さ 7 5 mm の従来の正極板 3 を作製した。

【 0 0 3 2 】

この正極板 3 と、水素吸蔵合金粉末をパンチングメタルからなる芯材に塗着した、幅 4 3. 7 mm、厚さ 0. 4 mm、長さ 1 0 7 mm の負極板と、この両者間に介在して電氣的に絶縁するセパレータとを渦巻状に巻回して構成した極板群を鉄にニッケルメッキした電池ケースに挿入し、アルカリ電解液を注入した後、電池ケースの上部を、正極端子を兼ねた封口板で密閉して、A A サイズで公称容量 2 0 0 0 m A h のニッケル-水素蓄電池 C を作製した。

【 0 0 3 3 】

上記の電池 A, B, C をそれぞれ 1 0 0 0 0 個ずつ作製した。

【 0 0 3 4 】

なお、実施例の正極板と比較例の正極板の耐リーク性を見るために、電池 A, B, C のそれぞれを初期の充放電を施した後に、端子電圧が 1. 2 0 ~ 1. 3 5 V の電池を良品の基準として、A, B, C の電池をそれぞれ 1 0 0 0 0 個ずつ電圧検査した。

【 0 0 3 5 】

実施例の電池 A, B は 1 0 0 0 0 個全て 1. 2 5 ~ 1. 2 8 V の電圧の範囲であるのに対し、比較例の電池 C は、1. 2 0 V より低い電圧の電池が 6 個も発生した上に、0. 0 0 ~ 0. 1 0 V の電池電圧のものが 1 個あった。

【 0 0 3 6 】

この比較例の電池 C の電圧不良品を分解して調査すると、正極板 3 の外周側においてクラック又は端部のバリが発生しており、これがセパレータを突破り負極板と接触して内部短絡を引き起こしていた。

【 0 0 3 7 】

この比較例では、正極板を巻回する時に巻回軸芯の内側は圧縮され、反対に外周側は伸長される。このときに、正極板に十分な柔軟性がないために、正極板の

外周側は、伸長されたときにクラックが発生したものである。また、端部の切断バリについては通常切断歯は厚み方向に入りにくいいため、伸長しながら切断することとなる。特に発泡基板の場合は切断部にランダムな破断骨格が露出するため厚みが方向に薄い極板程切断歯が均一に入り端部が平滑化する傾向となる。

【 0 0 3 8 】

【発明の効果】

以上のように本発明のアルカリ蓄電池用電極は、従来にない薄型化極板であるため、巻回時の正極板クラックを防止することができ、且つ端部のバリ発生も抑制することができる。

【 0 0 3 9 】

また、この正極板を用いれば低コストで更に高容量、高出力のアルカリ蓄電池を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板を用いた電極において、従来にない薄型化極板を提供するとともに、巻回時の正極板クラックを防止する。

【解決手段】 スポンジウレタンを発泡させる工程と、スポンジウレタンをピーリングする工程と、少なくとも上下いずれかのローラを加熱した一対のロールプレス機でスポンジウレタンを圧延する工程と、スポンジウレタンにニッケルメッキを施す工程とスポンジウレタンを焼成して除去する工程とを備えたアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法とした。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社